

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-121109

(43)Date of publication of application : 13.07.1984

(51)Int.CI.

C01B 33/02

(21)Application number : 57-228985

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 24.12.1982

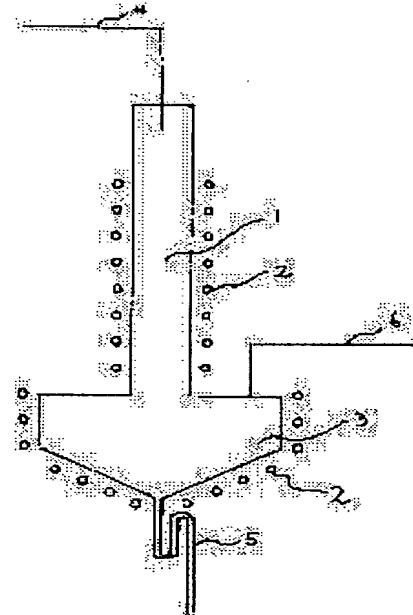
(72)Inventor : YAMADA MITSUNORI
ISHII MASAJI

(54) PRODUCTION OF HIGH PURITY SILICON

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce high-purity Si in molten state, in an extremely high yield, by thermally cracking a high-purity monosilane gas at a specific high temperature.

CONSTITUTION: A high-purity monosilane (SiH₄) gas 4 is supplied and decomposed in the reaction zone of the reactor 1 maintained at $\geq 1,400^{\circ}$ C by the graphite heater 2 to obtain high purity molten Si and H₂ gas. The H₂ gas is exhausted from the outlet pipe 6, and the high-purity Si is collected in the receiver 3 in molten state, and sent through the delivery pipe 5 to the process for the production of Si single crystal. The used SiH₄ gas can be thermally decomposed to the high-purity Si in an extremely high yield.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭59-121109

⑯ Int. Cl.³
C 01 B 33/02

識別記号

府内整理番号
7310-4G

⑯ 公開 昭和59年(1984)7月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯ 高純度シリコンの製造方法

⑰ 特 願 昭57-228985

⑰ 出 願 昭57(1982)12月24日

⑰ 発明者 山田光矩

町田市旭町3-5-1電気化学
工業株式会社中央研究所内

⑰ 発明者 石井正司

町田市旭町3-5-1電気化学
工業株式会社中央研究所内

⑰ 出願人 電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4
番1号

明細書

1. 発明の名称

高純度シリコンの製造方法

2. 特許請求の範囲

高純度モノシリランを熱分解してシリコンを取得する際に、反応器の温度1400℃以上の反応領域にモノシリランを供給して熱分解させ、シリコン溶融体とし、これを反応系外に排出させることを特徴とする高純度シリコンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はモノシリランから高純度シリコンを製造する方法に関する。高純度シリコンは半導体、太陽光発電等の電子の原材料であるため、近年その需要が益々増大するものと予測されており、これを大量にしかも効率よく製造する方法が要望されている。高純度シリコンの製法は従来から種々提案されている。例えば(1)通電により加熱した高純度の種シリコン棒を内部に存在させたベンジャーに高純度

のトリクロルシリランと水素の混合ガスあるいは高純度のモノシリランと水素の混合ガスを送り、高純度種シリコン棒上にシリコンを析出成長させるいわゆるシーメンス法がある。この方法は電力を多量に必要とする他、種シリコン棒上に一定量シリコンを析出させてこれを取り出し、再び種シリコン棒を接着してシリコン析出させなければならず、その操業はバッチ式となるので大量生産してもその製造コストは高価となる欠点がある。

(2)高純度の無機シリラン化合物例えば四島化珪素、トリクロルシリラン、ジクロルシリラン、モノクロルシリランおよびモノシリラン等を粒子径50~500μの種シリコン粒子を存在させた流動床反応器に供給し温度4000~1,200℃、圧力1~3気圧の条件で還元及び熱分解反応させ、反応器内に存在する種シリコンの表面にシリコンを析出させる流動床法がある。これは種シリコン粒を使用するので反応表面積が大きいためシリコンの析出生長速度が大

きく、小さい反応容器で高い生産性が得られるという利点がある一方反応器内壁にもシリコンが析出生長し長期の連続運転が不可能となる欠点がある。又この方法において、反応器材質として石英、炭化珪素又は窒化珪素等を使用した場合には反応器材質の温度による膨張係数と析出付着したシリコンの熱膨張係数の相異に寄因して、反応器の昇温時あるいは降温時に反応器が破壊するという致命的欠点がある。

さらにこれらの方針について説明すると、ジーメンス法および流動床法は高純度のトリクロルシラン、ジクロルシラン及びモノシラン等のシラン類と水素との混合ガスを原料ガスとして用いるが、トリクロルシランやジクロルシラン等の水素化塩化珪素からシリコンを析出させる場合、反応生成ガスと析出シリコン固体の間に熱力学的平衡値が存在し原料ガスを100%シリコンに転換することは出来ない。この転換効率を向上させるには原料

とする等の問題があつた。

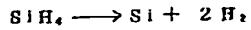
本発明はこれらの欠点を解決することを目的とするものであつて、高純度のモノシランを温度1,400℃以上の反応領域に導入して分解させ、生成した高純度シリコンを溶融体として反応系外に排出させることにより、水素ガスを原料ガスに混合することなく、原料ガスを完全にシリコンに、しかも経済的に転換させることができる高純度シリコンの製造方法を提供しようとするものである。

すなわち、本発明はモノシランを熱分解して、シリコンを取得する際に反応器の温度1400℃以上の反応領域にモノシランを供給し熱分解させてシリコン溶融体とし、これを系外に排出させることを特徴とする。

以下さらに本発明について詳しく説明する。

本発明は高純度モノシランを温度1400℃以上の温度で熱分解させ生成したシリコンを溶融体として取得する方法である。その反応は次式に従つて行われる。

ガスに水素を混合して原料ガス中の塩素原子と水素原子の比を小さくしなければならない。そのため一般に原料水素化塩化珪素100部に対して300部～5,000部程度の水素を混合している。又モノシランの場合にはその分子中に塩素原子がないので熱力学的平衡値の制約がなく、ほぼ100%シリコンに転換するが、気相分解析出してアモルファス粉状物となつてしまい種シリコンの固体表面上に析出成長してこない。これを避けるには水素を原料ガスに混合して気相分解反応を抑制する必要があり、一般的に析出原料モノシランガス100部に対して1,000部～10,000部の水素を混合している。このようシラン類のガスを原料にして高純度シリコンを製造するには大量の水素ガスを用いなければならず経済的でなく又、反応に使用した水素ガスは回収して再使用するとしても反応温度である700～1,800℃に水素ガスを加熱しなければならずこれに多量のエネルギーが必要



この式の反応は500℃程度の温度から開始され、又シリコンの融点は1400℃であることが従来から知られているが、本発明は原料モノシランに水素を添加しないものを用い反応領域の温度を1400℃以上に保持した反応器にモノシランを供給してモノシランを熱分解し、生成するシリコンを直ちに溶融体として取得する高純度シリコンの製造方法である。

本発明において、原料ガスとしてはモノシランを使用するが、水素化塩化シラン例えばトリクロルシラン又はジクロルシランは前述した如く、析出反応の熱力学的平衡収率が低いため多量混入は好ましくないが20モル%以下であれば本発明の原料ガスとして使用することができる。

次に熱分解温度はシリコンの融点以上の温度、好ましくは1400～2000℃である。1400℃未満ではシリコン溶融体として取得は困難であり、2000℃をこえる高温では反

応器材質の腐蝕および反応器材質からの不純物質の汚染があり好ましくない。

本発明で使用される反応器は反応温度を1,400℃以上に保持することが可能であれば何ら反応器の形式に拘束を受けるものではない。好ましい反応器の具体例としては円筒状凝型反応器で、析出融解したシリコンを捕集する受器を下部に備えたものである。又反応器材質としては1,400℃以上に耐える材料例えばグラファイト、カーボランダム等が用いられる。

以下図面により本発明をさらに詳しく説明する。図面は本発明の実施例に用いる反応器の断面図である。

図面の符号1は反応器、2はグラファイト発熱体、3はシリコン受器、4はモノシラン供給管、5はシリコン抜き出し管、6は排気管、である。

まず図面に示すように原料モノシランはモノシラン供給管4より反応器1に供給される。

モノシランを希釈する必要はなく、前述したジーメンス法や流動床法に比較して反応器が小型になるばかりか、大量の水素ガスを反応器に導入し、700~1,200℃の反応温度にまで昇温する必要がなく、大巾を省エネルギーとなる。(3)ジーメンス法や流動床法で製造した多結晶シリコンは常温にまで冷却してから、単結晶シリコンを製造するために1,400℃以上の温度で融解しなければならないが、本発明は高純度シリコン製造工程において溶融体として取得するのでこれを直接単結晶シリコン製造工程に送ることが出来る。

以下実施例をあげてさらに具体的に本発明を詳しく説明する。

実施例1

図面に示した反応器を用いたモノシランガスを熱分解した。なお反応器1は内径50mm高さ1000mmのグラファイトの円筒状もの、又反応器の下部に設けたシリコン受器2は内径300mmのものを用いた。

モノシランはグラファイト発熱体2により温度1400℃以上に加熱された反応部域で熱分解されシリコンが析出されると共に溶融体となる。グラファイト発熱体2により加熱されたシリコン受器3に集められ温度1400℃以上に加熱されたU字管からなるシリコン抜き出し管5を通じて系外に排出される。又排気ガスは排気管6から系外に排出される。なお排気ガスはモノシランの除害装置例えば苛性ソーダ水溶液を充填した装置等の中を通過させると、排気ガス中に含まれる微量の未反応原料ガスが吸収除去される。

以上説明したように本発明はモノシランを反応器の温度1400℃以上に加熱された反応部域に供給し熱分解させシリコン溶融体とし、これを反応系外に排出させる方法である。

本発明の方法によれば(1)シリコンの融点以上の温度に反応器を加熱するので、反応器表面にシリコンが析出成長することなく順調な長期運転が可能である。(2)大量の水素で原

まず反応器1内を十分にアルゴンガスで置換した後、アルゴンガス気流中で反応器1に付帯させたグラファイト発熱体2を高周波加熱して反応器内部の温度を1,600℃に加熱した。温度が安定したことを確かめたのち、高純度モノシランガスを常温で3L/minの速度でモノシランガス供給管4より反応器1に連続的に導入した。反応器の排気ガスは排気管6より除害装置に送った。3時間運転ののちシリコン受器3およびU字型のシリコン抜き出し管5に付帯させたグラファイト発熱体2を高周波加熱することにより1,500℃に加熱して、析出融解したシリコンを連続的に抜き出し100時間運転した。その結果高純度シリコンが平均215g/hrで得られた。

これを冷却した後、単結晶引上げ法により単結晶シリコンを製造しその抵抗率を測定したところ100Ωcmであり、充分に半導体に使用可能な原料であることが分つた。

実施例2

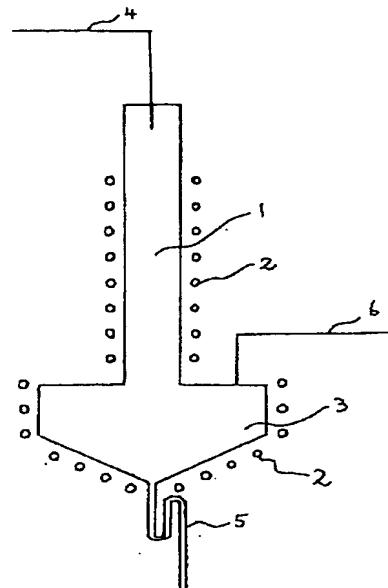
珪素以外の不純金属化合物を十分に除去、精製した高純度のジクロルシラン 3.1 % およびトリクロルシラン 1.2 % を含むモノシランガス 3 L/min の速度で反応器 1 に連続的に供給する以外は実施例1と同様に行つた。その結果平均 205 g/hr の速度で高純度シリコンが得られた。これを冷却した後単結晶引上げ法により単結晶シリコンを製造し、その抵抗率を測定したところ 100 ohm cm であり、充分に半導体に使用可能な原料であることが分かつた。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の実施例に用いる装置の断面図である。

付号

1 … 反応器 2 … グラファイト発熱体
 3 … シリコン受器 4 … モノシランガス供給管
 5 … シリコン抜き出し管
 6 … 排気管



手 続 極 正 審

昭和58年3月14日

適

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第220985号

2. 発明の名称

高純度シリコンの製造方法

3. 極正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

名称 (329) 電気化学工業株式会社

代表者 錦 原 晃



4. 極正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 極正の内容

明細書第1頁第20行「ベンジャー」を「ベルジャー」と訂正する。

BEST AVAILABLE COPY